

Ueber die Siedepuncte

mehrerer

alkoholhaltiger Flüssigkeiten und die darauf gegründeten Verfahren, den Alkoholgehalt derselben zu chemisch-technischen Zwecken zu bestimmen.

Von **J. J. Pohl**,

Assistenten der Lehrkanzel der Chemie und Supplenten der speciellen technischen Chemie am k. k. polytechn. Institute in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe am 15. März 1850.)

E i n l e i t u n g.

Wenige Körper sind so vielfältig Gegenstand der Forschung gewesen wie der Weingeist, und wenige sind dadurch für die Theorie und für die Praxis wichtiger geworden, als eben derselbe. Verfolgt man die Geschichte dieses Körpers, so lässt sich nicht verkennen, dass die chemischen Beziehungen weit gründlicher studirt wurden als die physikalischen, dass daher die ersteren viel genauer und mehr im Detail bekannt sind. Die gründliche Kenntniss der physikalischen Eigenschaften sowohl des Weingeistes von verschiedener Dichte als des absoluten Alkohols, ist aber gerade für die Gährungschemie unerlässlich, wenn diese auf einer wirklich wissenschaftlichen Basis ruhen soll. Wie wäre eine Vorausberechnung der zu erzielenden Resultate, eine richtige Beurtheilung der Leistungsfähigkeit und Construction der in dieses Gebieth gehörigen Vorrichtungen und Apparate, die Aufstellung eines praktischen Verfahrens zur Erkennung der Alkohol-Gehalte von verschiedenen Flüssigkeiten möglich, wenn der Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften mit dem Gehalte dieser Flüssigkeiten an absoluten Alkohol nicht ganz genau bekannt ist? Von dieser Ueberzeugung ausgehend hat man die optischen Eigenschaften, die Ausdehnung durch die Wärme, die Siedepuncte, combinirt mit den Dichten, mehr oder minder gründlichen Untersuchungen unterworfen. Die vortrefflichen Arbeiten Steinhil's über die ersteren Beziehungen haben gezeigt, wie weit man hierin gehen könne. Weniger genaue und umfassende Untersuchungen besitzen wir auch über die beiden andern Eigenschaften. Ich war anfangs Willens, die Ausdehnung alkoholhaltiger Flüssigkeiten zur Bestimmung ihrer Bestandtheile zu gebrauchen, auf ähnliche Weise wie diess bereits von Silbermann geschah, gab jedoch diesen Plan bald auf, da der hiezu nöthige Apparat zu gebrechlich im Gebrauche ist und auch keine sehr genauen Angaben liefern kann. Weit bessere Resultate schien aber die Bestimmung des Kochpunctes der alkoholhaltigen Flüssigkeit zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung zu gewähren, wesswegen ich, so weit

es mir möglich war, die Angaben verschiedener Beobachter von Siedepuncten des Alkohols zusammenstellte, um dieselben als Grundlage einer Scale für den Kochapparat zu benützen. Bei der Vergleichung der verschiedenen Kochpuncte fand ich aber, dass dieselben wenig übereinstimmen, so dass mir nichts anderes übrig blieb, als selbst Versuche über die Siedepuncte der gerade für mich wichtigsten Mischungen des Alkohols mit Wasser vorzunehmen, welche ich in dem ersten Abschnitte zusammengestellt habe und die ich, sobald es mir meine Zeit erlaubt, auch noch auf die übrigen Mischungen des Alkohols mit Wasser ausdehnen werde.

Der zweite Abschnitt enthält:

- a. Die Beschreibung des von mir gebrauchten Apparates zur Bestimmung des Kochpunctes alkoholhaltiger Flüssigkeiten.
- b. Die Anwendung desselben bei der Weinbereitung und zur Untersuchung der Weine.
- c. Seine Verwendung in der Branntweimbrennerei und Liqueur-Fabrikation.
- d. Endlich die Benutzung des Apparates in den Brauereien und zur chemisch-technischen Prüfung der Biere.

Als: Ersten Anhang, füge ich ein Verfahren bei, um den Kohlensäure-Gehalt der Biere zu bestimmen, welches, so viel mir bekannt, noch nicht in Anwendung gebracht wurde, einfach in der Ausführung ist, und genaue Resultate liefert.

Der: Zweite Anhang enthält, nebst einer Zusammenstellung der wichtigsten, in den früheren Abschnitten angeführten Tabellen, noch mehrere neue, die zur Erleichterung der bei den verschiedenen Proben vorkommenden Berechnungen dienen.

Es sei mir hier noch gestattet, meinem verehrten Lehrer, dem Herrn Professor Schrötter, welcher mich zu dieser Arbeit aufforderte, für die mir hiebei reichlich gegebenen Rathschläge meinen innigsten Dank auszudrücken.

Bestimm

S. mittelst menstell

De und für Gr

Die gelten,

¹⁾ Pogg ²⁾ Annal

Erster Abschnitt.

Bestimmung der Siedepuncte von Mischungen des Alkohols mit Wasser, welche 0 bis 12 Gewichts-Procente Alkohol enthalten.

§. 1. Bevor ich zu meinen eigenen Versuchen übergehe, will ich im Folgenden die bis jetzt ermittelten und mir bekannten Siedepuncte des Alkohols, sowie seiner Mischungen mit Wasser, zusammenstellen und zu zeigen versuchen, wie wenig dieselben übereinstimmen.

Der Siedepunct des absoluten Alkohols wurde in neuerer Zeit von Kopp sehr genau bestimmt ¹⁾ und für einen Barometerstand von 760 Millimetern gleich 78°4 Celsius gefunden.

Gröning gibt folgende Siedepunct-Tabelle : ²⁾

Tabelle 1.

Siedepuncte von Mischungen des Alkohols mit Wasser nach Gröning in Graden Celsius.

Weingeist-Procente	Siedepunct	Weingeist-Procente	Siedepunct	Weingeist-Procente	Siedepunct
5	96·3	40	84·1	75	80·3
10	92·9	45	83·4	80	79·7
15	91·0	50	83·1	85	79·4
20	89·1	55	82·2	90	79·0
25	87·5	60	81·9	95	78·4
30	86·2	65	81·5		
35	85·0	70	80·9		

Diese Tabelle dürfte für einen Normal-Barometerstand von 28 Pariser Zoll gleich 758 Millimeter gelten, auch scheinen die Weingeist-Procente, Volumprocente nach Tralles zu sein.

¹⁾ Poggendorff's Annalen, 72. Band. Seite 62.

²⁾ Annals of Philosophy.

Eine zweite, ebenfalls von Gröning herrührende Tabelle ist folgende ¹⁾.

Tabelle 2.

Siedepuncte in Graden Celsius von Mischungen des Alkohols mit Wasser, nach Gröning.

Alkohol-Procente	Siedepuncte	Alkohol-Procente	Siedepuncte	Alkohol-Procente	Siedepuncte
0	100°00	15	90°00	65	80°00
1	98·75	18	88·75	70	79·50
2	97·50	20	87·50	75	78·75
3	96·25	25	86·25	80	78·15
5	95·00	30	85·00	85	77·81
7	93·75	35	83·75	90	77·50
10	92·50	40	82·50	92	77·25
12	91·25	50	81·25		

Auch diese Tabelle dürfte für einen Barometerstand von 28 Pariser Zoll und für Alkoholprocente nach Tralles gelten. Vergleicht man aber die in derselben enthaltenen Daten mit jenen der Tabelle 1, so findet man bedeutende Unterschiede in den Angaben der Siedepuncte.

Yelin veröffentlichte ²⁾ ebenfalls mehrere Siedepunct-Bestimmungen von Gemischen des Alkohols mit Wasser, welche für einen Barometerstand von 26'' 7'''·19 gelten, jedoch nur höhere Procentgehalte umfassen.

Tabelle 3.

Siedepuncte in Graden Celsius, wässriger Mischungen des Alkohols, nach Yelin.

Weingeist-Procente	Siedepuncte	Weingeist-Procente	Siedepuncte
94	76°97	98	76°85
95	76·99	99	76·90
96	76·92	100	77·02
97	76·85		

Nach Dalton siedet Weingeist von 43 Volumprocenten Gehalt, bei 84° C., und nach Gay-Lussac ³⁾ Weingeist von 6·25 Gewichtsprocenten, bei 93·5 Graden Celsius.

In neuerer Zeit hat Casoria Siedepuncte bestimmt ⁴⁾, welche in nachstehender Tabelle enthalten sind:

Tabelle 4.

Siedepuncte in Graden Celsius, von Mischungen des Alkohols mit Wasser, nach Casoria.

Dichten	Siedepuncte	Dichten	Siedepuncte	Dichten	Siedepuncte
0·9335	94°0	0·8765	84°0	0·8265	78°0
0·9234	92·8	0·8631	82·8	0·8194	76·1
0·9126	91·7	0·8518	81·7	0·8118	75·8
0·9013	90·0	0·8458	80·5	0·8034	75·5
0·8892	87·8	0·8397	79·4	0·7939	75·8
0·8875	86·1	0·8332	78·6		

¹⁾ Liebig, Poggendorff und Wöhler, Handwörterbuch der Chemie. I. Band. Seite 213.

²⁾ Kastner, Archiv für die gesammte Naturlehre. II. Band. Seite 340.

³⁾ Annales de Chimie et de Physique. T. XVIII. pag. 383.

⁴⁾ Journal de Chimie médicale. 1846. pag. 467.

Den Dichten-Bestimmungen dieser Tabelle liegen die Tafeln von Tralles zu Grunde, übrigens scheinen die Siedepuncte für einen Barometerstand von 760 Millimeter zu gelten.

A. Ure publicirte endlich ¹⁾ folgende Siedepuncte der Mischungen von Alkohol mit Wasser:

Tabelle 5.

Siedepuncte in Graden Fahrenheit nach A. Ure.

Dichten bei 15°5 C.	Siedepuncte	Dichten bei 15°5 C.	Siedepuncte
0·9920	202°00	0·9600	183°40
0·9850	196·40	0·9516	182·00
0·9786	191·80	0·9420	180·40
0·9729	189·00	0·9321	179·75
0·9665	185·60	0·9200	178·60

Wurden die Angaben dieser Tabelle bei einem Barometerstande von 750 Millimeter gemacht, und bringt man dieselbe auf einen Normal-Barometerstand von 758 Millimeter, nach der Formel

$$T = t + 0·323,$$

in welcher *t* der Siedepunct bei 750 *Mm.*, *T* hingegen jener bei 758 *Mm.* ist, während die Constante 0·323 aus der Annahme folgt, dass für eine Aenderung von 2·474 *Mm.* im Barometerstand, der Siedepunct der Flüssigkeit um 0·1 C. sich ändere; so ergibt sich nach Umwandlung der Dichten in Volumprocente und der Grade Fahrenheit in Grade Celsius, die

Tabelle 6.

Nach Ure.

Volumprocente bei 15°5 C.	Siedepuncte in ° Celsius	Volumprocente bei 15°5 C.	Siedepuncte in ° Celsius
4·9285	94°767	33·6923	84°434
10·5833	91·656	39·6250	83·656
16·5000	89·100	45·3888	82·711
22·1818	88·100	50·7000	82·406
28·2727	85·656	56·6190	81·767

Bei Vergleichung der in den eben angeführten Tabellen enthaltenen Siedepuncte unter einander, findet man keine Uebereinstimmung, selbst wenn, so weit es aus den vorhandenen Angaben oder der Analogie nach möglich ist, auf gleiche Procente, Temperaturen und Barometerstände reducirt wird, wie folgende Beispiele zeigen:

Angenommen, dass Gröning's Tabellen für einen Barometerstand von 758 Millimeter gelten, die Tabelle von Ure aber für einen Barometerstand von 750 Millimeter, so ist der Siedepunct einer Flüssigkeit, welche 5 Volumprocente Alkohol enthält, bei 758 *Mm.*:

nach Gröning's Tabelle 1.	gleich	96·03
„ Gröning's	„ 2. „	95·00
„ Ure's	„ 6. „	94·07.

Hier beträgt die Differenz zwischen Gröning's Angaben 1·03 Celsius, und jene von Gröning's und Ure's Siedepuncten 1·06 und 0·03 Celsius.

¹⁾ *Pharmaceutical-Journal and Transactions* VII. p. 166.

Gelten Casoria's Siedepuncte für 760 Millimeter Barometerstand, so kocht 50 volumprocentiger Weingeist bei 758 *Mm*:

nach Gröning's	Tabelle 1	bei 83·010
„	„	Tabelle 2 bei 81·025
„	Ure's	Tabelle 6 bei 82·033
„	Casoria's	Tabelle 4 bei 94·007

In diesem Beispiele ist der Unterschied zwischen Gröning's Angaben 1·085, zwischen Ure und Gröning 0·077, dann 1·008; der Unterschied zwischen Gröning und Casoria steigt auf 10·097 und 11·082; ferner findet zwischen Ure und Casoria der Unterschied von 11·074 Statt.

Endlich für Alkohol von 95 Volumprocenten Gehalt ist der Siedepunct bei 758 *Mm*:

nach Gröning's	Tabelle 1	gleich 78°40
„	Casoria's	„ 4 „ 75°92
„	Yelin's	„ 3 „ 78°20

Gröning's und Yelin's Angaben differiren in diesem Falle nur um 0°2, jene von Casoria und Gröning um 2°48, ebenso die Kochpuncte von Casoria und Yelin um 2°28 Celsius.

§. 2. Um meine Siedepunct-Bestimmungen vornehmen zu können, suchte ich mir vor Allem einen Alkohol von genau bekannter Dichte zu verschaffen. Zu diesem Behufe wurde käuflicher Franzbranntwein zuerst für sich destillirt, hierauf mehrere Tage mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, dann davon abgessen und in einer Retorte mit aufsteigendem Halse, ebenfalls über Chlorcalcium destillirt. Da das Destillat hierbei einen unangenehmen Geruch angenommen hatte, so wurde es einer nochmaligen Rectification über frisch ausgeglühten Holzkohlen unterworfen und als Destillationsproduct ein Alkohol von sehr angenehmen Geruche erhalten, welcher am Platinblech verdampft keine Spur eines Rückstandes hinterliess, auch frei von Fuselöl und anderen flüchtigen Körpern war. Um die Dichte des so erhaltenen Alkohols und seinen Procentgehalt an wasserfreiem Alkohol zu bestimmen, blieben zwei wesentlich von einander verschiedene Wege offen. Der eine bestand in einer Elementar-Analyse des Alkohols; der zweite in einer Dichten-Bestimmung desselben und Vergleichung der erhaltenen Dichte mit den Angaben, welche für die Dichte des absoluten Alkohols und seiner Gemische mit Wasser gelten. So zweckmässig auch für den ersten Anblick eine Elementar-Analyse zu sein scheint, so stellt sich doch dieselbe bei genauerer Ueberlegung als unzureichend heraus, denn die Unsicherheit in der Wasserstoff-Bestimmung beträgt bei derselben im günstigsten Falle 0·04 Procent, denen aber 0·45 Procente Wasser entsprechen, ein Fehler, welcher für den vorliegenden Fall viel zu gross ist. Es wurde daher die Dichten-Bestimmung vorgezogen und dabei die Dichte des Wassers bei 15° Celsius gleich Eins gesetzt, wornach jene des absoluten Alkohols die Zahl 0·7951 erhält.

Die Dichten-Bestimmung wurde mittelst einer zugeschmolzenen etwas Quecksilber enthaltenden Glaskugel, welche mehr als einen Zoll im Durchmesser hatte, auf die gewöhnliche Art vorgenommen, und vorausgesetzt, dass für die Temperatur, bei welcher die Wägungen Statt fanden, die Dichte des Wassers gleich Eins sei. Die benützte Wage gab bei 25 Grammen Belastung auf jeder Schale noch 0·0002 Gramm deutlichen Ausschlag, und die bei der Dichten-Bestimmung erhaltenen Daten waren folgende:

Gewicht der Glaskugel sammt Aufhängehaar bei 15° C. in der Luft	23·7000	Gramm
Gewicht des Haares	0·0007	„
daher Gewicht der Glaskugel bei 15° C.	23·6993	„

Gewichtsbestimmung der Kugel mit dem Haare im Wasser bei 15° C.

Erste	Einstellung	2·2491	Gramm.
Zweite	„	2·2491	„
Dritte	„	2·2491	„
Vierte	„	2·2491	„

Nimmt man auf den eingetauchten Theil des Haares keine Rücksicht, weil er nur etwa $\frac{1}{20}$ tel der Totallänge betrug und auch nahezu derselbe im Alkohol war, so folgt:

der Gewichtsverlust der Kugel im Wasser bei 15° C. 21·4508 Gramm

Gewichtsbestimmung der Kugel mit dem Haare in Alkohol bei 15° C¹⁾.

Erste	Einstellung	6·5158	Gramm.
Zweite	„	6·5169	„
Dritte	„	6·5178	„
Vierte	„	6·5180	„
Fünfte	„	6·5182	„
Sechste	„	6·5158	„
Siebente	„	6·5150	„
Achte	„	6·5155	„

Nimmt man das arithmetische Mittel aller acht Einstellungen und zieht davon das Gewicht des Haares ab, so ist das Gewicht der Kugel im Alkohol bei 15° C. 6·5159 Gramm
und der Gewichtsverlust der Glaskugel im Alkohol bei 15° C. 17·1834 „

Es folgt hienach die Dichte des dargestellten Alkohols bei 15° Celsius zu 0·8010, jene des Wassers bei dieser Temperatur gleich Eins gesetzt. Dieser Dichte von 0·8010 entspricht ein Volum-Procenatgehalt von 98·7826 bei 15° Celsius, sowie ein Gewichts-Procenatgehalt von 98·0516.

Es fragt sich nun, welches der wahrscheinliche Fehler bei dieser Dichten-Bestimmung ist.

Wird der Fehler bei der Bestimmung des absoluten Gewichtes der Glaskugel, sowie ihres Gewichtsverlustes in Wasser gleich Null gesetzt, ferner der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels der Wägungen im Alkohol zu

$$\pm 0\cdot000165^2),$$

so hat man als wahrscheinlichen Fehler, welcher bei der eigentlichen Dichten-Bestimmung begangen wurde

$$\pm 0\cdot000007.$$

¹⁾ Für genaue Einhaltung dieser Temperatur waren alle nöthigen Vorsichten getroffen, das benützte Thermometer war mit einem Normal-Thermometer verglichen und von 0·2 zu 0·2 Grad Celsius getheilt.

²⁾ Sind nämlich die Werthe der einzelnen Einstellungen $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, ist ferner X das arithmetische Mittel aller acht Einstellungen, dann

$$X - x_1 = \varepsilon_1; X - x_2 = \varepsilon_2 \dots \dots X - x_n = \varepsilon_n;$$

endlich

$$\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2 + \dots + \varepsilon_n^2 = \Sigma \varepsilon^2$$

welches $\Sigma \varepsilon^2 = 0\cdot00001109$ im vorliegenden Falle ist, so hat man bekanntlich als Gewicht der gemachten Bestimmungen P , den Ausdruck

$$P = \frac{n^2}{2 \Sigma \varepsilon^2} = 2885482\cdot416$$

worin n die Anzahl der gemachten Einstellungen bedeutet.

Der wahrscheinliche Fehler ψ ergibt sich aber aus folgender Gleichung:

$$\psi = \pm \frac{1}{2 \sqrt{\pi P}} = \pm \frac{0\cdot282095}{\sqrt{P}} = \pm 0\cdot000165.$$

Rechnet man hierzu noch die andern kleinen Fehlerquellen wegen geringer Temperatur-Unterschiede, ferner jenen, der entsteht, weil die erhaltenen Daten nicht auf den leeren Raum reducirt sind, welcher Fehler gewiss ± 0.0001 nicht übersteigt, so kann behauptet werden, dass der bei obiger Dichten-Bestimmung begangene wahrscheinliche Totalfehler, nicht mehr als:

$$\pm 0.00011.$$

betrage.

§. 3. Mittelst dieses Alkohols von 98.0516 Gewichts-Procentgehalt wurden die in nachstehender Tabelle 7 angeführten Flüssigkeiten bereitet.

Tabelle 7.

Nummer der Flüssigkeit	Genommenes Gewicht in Grammen		Gewichts-Procentgehalt der erhaltenen Flüssigkeit
	Alkohol	Wasser	
I.	4.079	395.920	1
II.	8.159	391.841	2
III.	16.317	383.682	4
IV.	24.478	375.521	6
V.	32.635	367.365	8
VI.	40.796	359.204	10
VII.	48.957	351.043	12

Die Bereitung dieser Flüssigkeiten geschah mit möglichster Sorgfalt, mittelst einer Wage, welche bei 800 Gramm Belastung auf jeder Wagschale, noch 0.0015 Gramm deutlichen Ausschlag gab. Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass wenn bei der Wägung selbst der sehr unwahrscheinliche Fehler von ± 0.006 Gramm begangen worden wäre, nach Hinzurechnung des wahrscheinlichen Fehlers bei der Dichten-Bestimmung, die Procentgehalte der erhaltenen Flüssigkeiten, von den in Tabelle 7 angegebenen, nur um höchstens ± 0.0005 Gewichtsprocente differiren können, welcher Unterschied so klein ist, dass die nach obiger Tabelle bereiteten Mischungen von Alkohol und Wasser mit völliger Beruhigung zu Siedepunct-Bestimmungen benutzt werden konnten.

§. 4. Der zu den Kochpunct-Bestimmungen gebrauchte Apparat war dem Wesen nach derselbe, welcher in §. 12 ausführlich beschrieben ist, nur mit dem Unterschiede, dass das eigentliche Siedegefäss um vier Linien mehr im Durchmesser hatte; die Scale war ferner in Grade Celsius jeder etwa von 3.5 Linien Länge, von 89 bis zu 100° getheilt, so dass ich 0.1 direct ablesen und 0.01 abschätzen konnte; endlich wurde die bei den Versuchen nöthige Correction wegen dem Barometerstande, unmittelbar durch Ablesen desselben, statt mittelst der verschiebbaren Scale, angebracht.

Eigentliche Bestimmungen der Siedepuncte.

§. 5. Das Siedegefäss wurde bis zu ungefähr zwei Linien vom Auschnitte desselben mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, dann der Deckel mit dem Thermometer aufgesetzt und mittelst einer Weingeistlampe, deren Docht nur wenig herausgezogen war, zum Sieden erhitzt, was bei beiläufig 146 Gramm Flüssigkeit in 15 bis 22 Minuten erfolgte. Das Thermometer, welches vom 89ten Grade an, von wo aus man seinen Gang erst gut beurtheilen konnte, rasch stieg, blieb sobald die Flüssigkeit kochte, was aus dem beim Sieden jedesmal eintretenden eigenthümlichen Geräusche und dem Entweichen von Dampf aus dem Siedegefässe erkennbar ist, plötzlich ungefähr durch 1 bis 3 Sekunden unverändert stehen; die Quecksilbersäule fing dann wieder langsam zu steigen an und er-

reichte in kurzer Zeit einen zweiten Stillstand, welcher 4—16 Secunden, je nach der Grösse der Flamme der Spirituslampe anhielt; dann begann das Quecksilber wieder zu steigen und setzte dieses Steigen, unter mehreren kurzen Stillständen, bis zur völligen Austreibung des Alkohols fort, wo das Thermometer wieder einen stationären Stand einnahm, welcher dem herrschenden Barometerstande entsprach.

Die nachstehende Tabelle 8 mag beispielsweise einige beobachtete Stillstände beim Kochpuncte veranschaulichen (reducirt auf 760 Millimeter, Barometerstand).

Tabelle 8.

Flüssigkeit	Erster Stillstand	Zweiter Stillstand
I.	98·660	98·700
	98·641	98·691
II.	97·580	97·731
	97·547	97·751
III.	95·644	95·854
	95·726	95·827
IV.	94·167	94·017
	94·165	94·090
V.	92·470	92·680
	92·597	92·668
VI.	91·268	91·388
	91·210	91·383
VII.	90·110	90·258
	90·156	90·247

Es entsteht nun die Frage, ob man den ersten oder zweiten Stillstand als eigentlichen Siedepunct anzusehen habe. Ich habe mich für den zweiten Stillstandspunct entschieden, weil er länger andauert als der erste, bei mehreren Versuchen mit ein und derselben Flüssigkeit besser übereinstimmt, und endlich immer beobachtet werden kann, während der erste, bei einer einigermassen grossen Flamme der Weingeistlampe so kurze Zeit dauert, dass man ihn leicht gänzlich übersieht.

Es wurde daher bei den meisten Bestimmungen nur der zweite Stillstand notirt und dann sogleich der Barometerstand abgelesen. Die erhaltenen Resultate mit den beobachteten Barometerständen liefert die Tabelle 9.

Tabelle 9.

Flüssigkeit	Beobachteter Siedepunct in Graden Celsius	Barometerstand in Millimetern	Thermometer am Barometer	Auf 0° Celsius reducirter Barometerstand
I.	98·82	763·90	6·80	762·97
	98·80	763·70	7·20	762·71
	98·80	763·70	7·20	762·71
	98·73	762·10	8·80	760·90
	97·87	740·60	10·75	739·17
	97·85	740·60	10·75	739·17
II.	97·82	763·40	8·20	762·27
	97·81	763·40	8·60	762·22
	97·83	763·30	8·90	762·08
	96·92	740·60	10·78	739·20
	96·90	740·60	10·78	739·20
III.	95·92	762·75	8·10	761·64
	95·88	762·60	9·30	761·33
	95·86	762·17	9·60	760·86
	94·95	739·30	10·15	737·95
	95·89	762·60	8·75	761·40
IV.	94·20	762·17	9·80	760·83
	94·19	762·00	9·90	760·65
	94·18	761·60	9·90	760·25
	93·25	738·80	9·90	737·49
	93·25	738·80	9·90	737·49

Flüssigkeit	Beobachteter Siedepunct in Graden Celsius	Barometerstand in Millimetern	Thermometer am Barometer	Auf 0° Celsius reducirter Barometerstand
V.	92·64	760·20	8·00	759·11
	92·64	760·45	8·50	759·29
	92·00	738·40	9·80	737·10
	92·91	767·31	5·00	766·62
	92·16	748·50	6·50	747·63
VI.	91·34	760·10	9·50	758·80
	91·30	759·80	9·50	758·50
	91·30	759·20	9·30	757·93
	90·70	737·90	9·80	736·60
VII.	90·15	759·10	9·20	757·85
	90·14	758·30	9·10	757·06
	90·12	758·20	9·90	756·85
	89·30	737·60	10·00	736·28

Werden diese Beobachtungen auf den Normal-Barometerstand von 760 Millimeter reducirt, indem man an jeder derselben eine Correction C, nach der Gleichung

$$C = (760 - B') 0.0404$$

anbringt, in welcher B' den auf 0° reducirten Barometerstand bei der Beobachtung bedeutet, so erhält man für die Siedepuncte obiger Flüssigkeiten folgende Angaben:

Tabelle 10.

Flüssigkeit	Correction wegen dem Barometerstand	Siedepunct bei 760 Millimeter	Grösste Differenz der einzelnen Daten	Siedepunct bei 760 Millimeter, im Mittel
I.	-0.120	98.700	0.020	98.696
	-0.109	98.691		
	-0.109	98.691		
	-0.036	98.694		
	+0.841	98.711		
	+0.841	98.691		
II.	-0.091	97.731	0.039	97.740
	-0.089	97.721		
	-0.084	97.750		
	+0.840	97.760		
	+0.840	97.740		
III.	-0.066	95.854	0.028	95.836
	-0.053	95.827		
	-0.034	95.826		
	+0.891	95.841		
	-0.057	95.833		
IV.	-0.033	94.167	0.011	94.164
	-0.025	94.165		
	-0.010	94.170		
	+0.909	94.159		
	+0.909	94.159		
V.	+0.040	92.680	0.055	92.660
	+0.028	92.668		
	+0.925	92.665		
	-0.291	92.625		
	+0.500	92.666		
VI.	+0.048	91.388	0.028	91.378
	+0.060	91.360		
	+0.083	91.383		
	+0.941	91.381		
VII.	+0.086	90.236	0.022	90.249
	+0.118	90.258		
	+0.127	90.247		
	+0.958	90.258		

§. 6. Um zu erfahren, welchen Einfluss eckige Körper, wenn sie in das Siedegefäss gebracht werden, auf den Kochpunct ausüben, wurden mehrere Siedepuncte bestimmt, während Abschnitzel von Platinblech in der Flüssigkeit waren; die erhaltenen Resultate enthält die Tabelle 11.

Tabelle 11.

Flüssigkeit	Beobachteter Kochpunct	Barometerstand <i>m. m.</i>	Thermometer am Barometer	Corrigirter Barometerstand	Correction wegen dem Barometerstand	Siedepunct bei 760 Millimeter
I.	98.150	748.0	11.15	746.50	+0.545	98.695
	98.150	748.0	11.30	746.48	+0.547	98.697
III.	95.296	747.9	11.60	746.34	+0.552	95.842
	95.265	747.9	11.80	746.31	+0.553	95.818
V.	92.110	747.7	11.90	746.10	+0.561	92.671
	92.120	747.7	11.90	745.10	+0.561	92.681

Vergleicht man die in dieser Tabelle enthaltenen Kochpuncte mit jenen, welche in der vorhergehenden stehen, so wird ersichtlich, dass die hierin enthaltenen Zahlen von denen der Tabelle 10 nicht mehr abweichen als die dort gegebenen Siedepuncte unter einander; die Anwesenheit von Platinschnitzeln im Kochgefässe hatte also keinen merklichen Einfluss bei der Bestimmung der Siedepuncte.

§. 7. Wie aus dem vorher Gesagten erhellt, war bei den Bestimmungen der Siedepuncte nicht das ganze Thermometer in die kochende Flüssigkeit eingetaucht, sondern bei Weitem der grösste Theil des eigentlichen Thermometerrohrs stand aus derselben heraus, hatte daher eine niedrigere Temperatur als der Körper des Instrumentes, welcher Umstand von Einfluss auf die Angaben der Kochpuncte ist und dieselben zu niedrig erscheinen lässt. Um wenigstens annähernd die auch in dieser Beziehung corrigirten Siedepuncte zu erfahren, wurde das von Kopp angewandte Verfahren¹⁾ in Anwendung gebracht. Bei jedem angestellten Versuche war dicht an dem Thermometerrohre ein zweites Thermometer so befestiget, dass die Kugel desselben die Länge des aus dem Kochgefässe herausragenden Quecksilberfadens halbirt, wodurch ich nahezu die mittlere Temperatur der herausstehenden Quecksilbersäule erhielt.

Ist nun *T* die Angabe des in der Flüssigkeit befindlichen Thermometers,

N in Graden ausgedrückt, die Länge des aus dem Kochgefässe herausstehenden Quecksilberfadens,

t die mittlere Temperatur desselben, endlich 0.000154 der Coëfficient für die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, so ist der corrigirte Siedepunct:

$$\text{Corr: } S = T + N (T - t) \cdot 0.000154.$$

Was die Bestimmung von *t* anbelangt, so differiren bei ein und derselben Flüssigkeit die Angaben manchmal selbst um 6 Grade, es wurde daher zur Vornahme der Correction nur immer das arithmetische Mittel aller Einzelablesungen benutzt.

Die Tab. 12 enthält die Werthe von *N* und *t* im Mittel, so wie die corrigirten Siedepuncte der Tab. 10.

Tabelle 12.

Flüssigkeit	<i>t.</i>	<i>N.</i>	Correction +	Corrigirter Siedepunct
Wasser	47.3	13.27	0.1029	100.000
I.	48.0	11.97	0.0934	98.789
II.	48.8	11.01	0.0829	97.823
III.	49.5	9.11	0.0650	95.901
IV.	51.8	7.43	0.0485	94.212
V.	53.4	5.93	0.0358	92.696
VI.	53.6	4.65	0.0270	91.405
VII.	56.4	3.52	0.0183	90.267

¹⁾ Poggendorff's Annalen 72. Band, pag. 27.

§. 8. Die beiden Tabellen 13 und 14 enthalten endlich die Siedepuncte von Mischungen des Alkohols mit Wasser, bei einem Barometerstande von 760 Millimeter, wie dieselben aus den vorhergehenden Tabellen durch Interpolation gefunden werden¹⁾. Die Tabelle 13 gibt die Siedepuncte ohne der im §. 7 ermittelten Correction, während Tabelle 14 die vollständig corrigirten Siedepuncte darstellt.

Tabelle 13.

Alkohol- Procentgehalt	Dichte bei 15° C.	Siedepunct	Differenz
0	1.0000	99.90	
1	0.9982	98.70	120
2	0.9964	97.74	96
3	0.9947	96.78	96
4	0.9930	95.84	94
5	0.9913	94.96	88
6	0.9898	94.16	80
7	0.9883	93.39	77
8	0.9868	92.66	73
9	0.9854	92.00	66
10	0.9840	91.38	62
11	0.9827	90.80	58
12	0.9814	90.25	55

Tabelle 14.

Siedepuncte von Mischungen des Alkohols mit Wasser bei 760 Millimeter Barometerstand.

Procentgehalt an Alkohol	Dichte bei 15° C.	Corrigirter Siedepunct	Differenz
0	1.0000	100.00	
1	0.9982	98.79	121
2	0.9964	97.82	97
3	0.9947	96.85	97
4	0.9930	95.90	95
5	0.9913	95.02	88
6	0.9898	94.21	81
7	0.9883	93.43	78
8	0.9868	92.70	73
9	0.9854	92.03	67
10	0.9840	91.40	63
11	0.9827	90.83	57
12	0.9814	90.27	56

¹⁾ An diesen Zahlen wäre noch eine Correction wegen der Ausdehnung der Metall-Scale durch die Wärme anzubringen, dieselbe ist aber so klein, dass sie innerhalb die Grenzen der Beobachtungs-Fehler fällt und daher gänzlich vernachlässigt werden kann.